# Triazinones, processes for the preparation of these compounds, and herbicidal agents containing them

Publication number: DE3340026 (A1)

Publication date: 1985-05-15
Inventor(s): FRANKE WI

FRANKE WILFRIED DIPL CHEM DR [DE]; ARNOT FRIEDRICH [DE]; KLOSE

WALTER DIPL CHEM DR [DE]

Applicant(s): SCHERING AG [DE]

Classification:

- international: A01N43/90; C07D487/04; A01N43/90; C07D487/00; (IPC1-7): C07D487/04;

A01N43/64

- European: A01N43/90; C07D487/04 Application number: DE19833340026 19831103

Priority number(s): DE19833340026 19831103

#### Abstract of DE 3340026 (A1)

The invention relates to novel 4,6,7,8tetrahydropyrrolo[2,1-c] [1,2,4]triazin-4-ones of the general formula in which R1 represents hydrogen, a C1-C8-alkyl radical which is optionally substituted by halogen and/or cyano and/or hydroxyl and/or C1-C4-alkoxy, a C3-C8-cycloalkyl radical which is optionally monosubstituted or polysubstituted by alkyl and/or halogen and/or phenyl, an aromatic or araliphatic hydrocarbon radical which is optionally monosubstituted or polysubstituted by C1-C4-alkyl and/or halogen and/or C1-C4-alkoxy and/or the nitro group and/or the trifluoromethyl group, or represents a heterocyclic hydrocarbon radical, R2, R3 and R4 are identical or different and represent in each case hydrogen, a C1-C6-alkyl group which is optionally monosubstituted or polysubstituted by halogen,; an aryl radical which is optionally monosubstituted or polysubstituted by identical or different substituents from the series comprising C1-C6-alkyl, halogen, C1-C4-alkoxy, the nitro group and/or the trifluoromethyl group, and their salts with inorganic acids, to processes for the preparation of these compounds, and to herbicidal agents containing

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(9) BUNDESREPUBLIK

**® Offenlegungsschrift** @ DE 3340026 A1 **DEUTSCHLAND** 

(51) Int. Cl. 3: C 07 D 487/04 A 01 N 43/64



**PATENTAMT** 

P 33 40 026.1 Aktenzeichen: Anmeldetag: 3. 11. 83 Offenlegungstag: 15. 5.85

(71) Anmelder:

Schering AG, 1000 Berlin und 4709 Bergkamen, DE

72 Erfinder:

Franke, Wilfried, Dipl.-Chem. Dr.; Arndt, Friedrich, Dipl.-Landw. Dr.; Klose, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 1000 Berlin, DE

Bibliotheek Bur. Ind. Eigendom

1 1 JUNI 1985

(3) Triazinone, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel mit herbizider Wirkung

Die Erfindung betrifft neue 4,6,7,8-Tetrahydropyrrolo 2,1c] [1,2,4] triazin-4-one der allgemeinen Formel

die Trifluormethylgruppe substituierten Arylrest bedeuten, sowie deren Salze mit anorganischen Säuren, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel mit herbizider Wirkung.

R<sub>1</sub> Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Halogen und/ oder Cyan und/oder Hydroxy und/oder C1-C4-Alkoxy substituierten C1-C8-Alkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Alkyl und/oder Halogen und/oder Phenyl substituierten C3-C8-Cycloalkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C1-C4-Alkyl und/oder Halogen und/oder C1-C4-Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen oder aromatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest,

R2, R3 und R4 gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, eine gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen substituierte C1-C6-Alkylgruppe, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C<sub>1</sub>-

10

15

20

25

30

### PATENTANSPRÜCHE

(1.) 4,6,7,8-Tetrahydropyrrolo /2,1-c7 /1,2,47 triazin-4-one der allgemeinen Formel

in der

- R<sub>1</sub> Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Halogen und/oder Cyan und/oder Hydroxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehr fach durch Alkyl und/oder Halogen und/oder Phenyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder Halogen und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen oder aromatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest,
- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, eine gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten Arylrest bedeuten, sowie deren Salze mit anorganischen Säuren.
- 2. 4,6,7,8-Tetrahydropyrrolo /2,1-c7 /1,2,47 triazin-4-one gemäß Anspruch 1, worin R<sub>1</sub> Phenyl, 4-Fluorphenyl, tert.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Methyl-cyclohexyl, R<sub>2</sub> Wasserstoff, R<sub>3</sub> Wasserstoff und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

) ORIGINAL

- 3. 3-Cyclopentyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo /2,1-c7 /1,2,47triazin-4-on
- 4. 3-tert-Butyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo /2,1-c7 /1,2,47triazin-4-on
- 5. 6-Methyl-3-phenyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo  $\sqrt{2}$ ,1-c7  $\sqrt{1}$ ,2,47triazin-4-on
- 6. 3-Phenyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo /2,1-c7 /1,2,47triazin-4-on
- 10 7. 3-(4-Fluorphenyl)-6-methyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo- $/\bar{2}, 1-c/-/\bar{1}, 2, 4/-triazin-4-on$
- 15 8. 3-tert-Butyl-6-methyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo  $\sqrt{2}$ ,1-c7-/1,2,47-triazin-4-on
- 20 9. 3-Cyclohexyl-6-methyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo  $\sqrt{2}$ ,1-c7-/1,2,47-triazin-4-on
  - 10. 3-Cyclopentyl-6-methyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo  $\sqrt{2}$ ,1- $\sqrt{2}$  $\sqrt{1}$ , 2, 47-triazin-4-on
- 11. 3-Cyclohexyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo /2,1-c7 /1,2,47-25 triazin-4-on
  - 12. 3-Methyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolc /2,1-c7 /1,2,47triazin-4-on
- 13. 3-Isopropy1-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo /2,1-c7 /1,2,47-30 triazin-4-on
  - 14. 3-Isobutyl-6-methyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo  $\sqrt{2}$ ,1-c7- $/\overline{1}, 2, 47$ -triazin-4-on
- 15. 3-(1-Methylcyclohexyl)-6-methyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo-35 /2,1-c7 /1,2,47 triazin-4-on

10

15

20

- 16. Verfahren zur Herstellung von 4,6,7,8-Tetrahydropyrrolo-/2, 1-c7 /1, 2, 47 triazin-4-on gemäß Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) Verbindungen der allgemeinen Formel

II

zunächst mit Hydrazin und anschließend mit Verbindungen der allgemeinen Formel

III

umsetzt, worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die oben genannte Bedeutung haben, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und R<sub>5</sub> Wasserstoff, einen Methyl- oder Äthylrest darstellen,

b) Verbindungen der allgemeinen Formel

25 IV

> in einem gegenüber Verbindungen der allgemeinen Formel IV inerten Lösungsmittel erhitzt.

17. Mittel mit herbizider Wirkung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 15.

**ORIGINAL** 

35

- 18. Mittel mit herbizider Wirkung gemäß Anspruch 17 in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.
- 19. Mittel mit herbizider Wirkung gemäß Anspruch 17, hergestellt nach Verfahren gemäß Anspruch 16.

5

15

20

25

30

leader the Patrick by

Berlin, den 2. November 1983

TRIAZINONE, VERFAHREN ZUR
HERSTELLUNG DIESER VERBINDUNGEN SOWIE DIESE ENTHALTENDE MITTEL MIT HERBIZIDER
WIRKUNG

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Barlin 65 - Für Besucher, Berlin-Wedding, Müllerstraße 170-178 - Telegramme Scheringchemie Ber

20

25

30

Die Erfindung betrifft neue 4,6,7,8-Tetrahydropyrrolo /2,1-c7-/1,2,47 triazin-4-one gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1, ein Verfahren gemäß Oberbegriff des Anspruchs 16 zur Herstellung dieser Verbindungen sowie Mittel gemäß Oberbegriff des Anspruchs 17 enthaltend diese Wirkstoffe.

Konstitutionsanaloge Verbindungen gleicher Wirkungsrichtung sind bereits bekannt (DE-PS 2 138 031).

10 Das Problem einer guten herbiziden Wirkung gegen Problemunkräuter bei gleichzeitig guter Verträglichkeit gegen mehrere landwirtschaftliche Hauptkulturen, die in enger Fruchtfolge miteinander stehen können, lösen diese Verbindungen jedoch nicht. 15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Entwicklung eines Mittels, welches gegen schwer bekämpfbare Unkräuter in mehreren landwirtschaftlichen Hauptkulturen ohne deren Schädigung verwendet werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich überraschenderweise hervorragend zur Bekämpfung von Problemunkräutern bei einer Verträglichkeit insbesondere für Sojabohnen, Sonnenblume, Kartoffeln, Tomaten, Baumwolle. Mais, Weizen, Gerste und Reis. Sie übertreffen hierin die bekannten Mittel. Mit diesen Eigenschaften verbindet sich eine große technische Fortschritt lichkeit.

Es ist bekannt, daß aus ökonomischen Gründen die wichtigsten landwirtschaftlichen Kulturen mehr und mehr in enger Frucht-35 folge miteinander gestellt werden. Bezüglich der Unkrautflo-BAD ORIGINAL hat das zur Folge, daß sich mehr und mehr spezifische Be-

-6-

But errol Anti- Islam sur in

Salabara - Haridan Alberta a Filip

5

10

15

20

25.

30

3340026

gleitfloren entwickeln. Wenn darunter, was fast die Regel ist, sich Unkräuter befinden, die mit dem heutigen Stand der Technik auf dem Gebiet der Unkrautbekämpfung schwer bekämpfbar sind, so entstehen Bedingungen, die leicht zur Dominanz solcher Arten führen.

Dem Problem versucht man zum Beispiel zu begegnen, indem man mit vollen oder sogar überhöhten Herbizidaufwandmengen die Bekämpfung versucht. Dadurch werden oft Schäden an der Kultur verursacht. Da die bekannten Herbizide auch residual über den Boden auf die Folgekultur einwirken können, entstehen auch an dieser oft Schäden. Gewünscht wird daher von einem fortschrittlichen Herbizid eine gute Aktivität gegen Problemunkräuter bei gleichzeitiger guter Verträglichkeit gegen mehrere landwirtschaftliche Hauptkulturen, die in Fruchtfolge stehen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen erfüllen diese Anforderungen und zeichnen sich durch eine überraschend gute Verträglichkeit gegenüber den oben genannten Kulturen aus, wobei sie sowohl im Vorauflaufverfahren als auch im Nachauflaufverfahren eingesetzt werden können.

Die herbizide Wirkung erstreckt sich gegen viele Unkrautarten. Die Anwendung kann durch Einarbeitung in den Boden vor der Kultursaat oder im Vor- bzw. Nachauflauf erfolgen. Es können auch Ausbringungstechniken angewendet werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darüber wachsender unerwünschter Pflanzen oder die Bodenoberfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen betragen für eine selektive Unkrautbekämpfung etwa 0,1 bis 5,0 kg Wirkstoff/ha. In höheren Aufwandmengen können die Verbindungen auch zur totalen UnkrautbekämRIGINAL pfung verwendet werden.

-7-

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine optimale Wirkung der beschriebenen Art insbesondere diejenigen aus, bei denen in der allgemeinen Formel I

- R<sub>1</sub> 4-Fluorphenyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl oder tert-Butyl,
- R, Wasserstoff,

Makin the Herr section

5

10

15

- $R_{3}$  Wasserstoff und
- R Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können Entblätterungs-, Pflanzenschutz-oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewinschten Zweck zugesetzt werden.

Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Biozide zugesetzt werden. Beispielsweise eignen sich als herbizid wirksame Mischungspartner diejenigen Wirkstoffe, die in Weed Abstracts, Vol. 31, No. 7,
1982, unter Dem Titel "Lists of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in weed abstracts" aufgeführt sind. Außerdem können auch nichtphytotoxische Mittel angewendet werden, die mit Herbiziden und/oder Wuchsregulatoren eine synergistische Wirkungssteigerung ergeben können, wie unter anderen Netzmittel, Emulgatoren. Lösungsmittel und ölige Zusätze.

Als Mischungspartner können außerdem Phospholipide verwendet werden, zum Beispiel solche aus der Gruppe Phosphatidylcholin, den hydrierten Phosphatidylcholinen, Phosphatidylethanolamin, den N-Acyl-phosphatidylethanolaminen, Phosphatidylinosit, Phosphatidylserin, Lysolecithin und Phosphatidylglycerol.

35

2415008 Bankieitzahl 100 700 00 Postscheckamt Berlin West, Konto-Nr. 11 75-101, Bankieitzahl 100 100 10

Zwecknäßig werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder deren Mischung in Form von Zubereitungen wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdinnungsmitteln und gegebenenfalls von Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln, angewandt, vorzugsweise in Form von Emulsionskonzentraten.

- Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser, ali-10 phatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxyd, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen.
- Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum Beispiel 15. Bentonite, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein, Kieselsäure und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.
- An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyoxyäthylen-alkylphenoläther, 20 Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.
- Der Anteil des bzw. der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen 25 Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 5 bis 95 Gewichtsprozent Wirkstoffe, etwa 95 bis 5 Gewichtsprozente flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent 30 oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

ORIGINAL

35

5

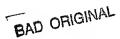
-9-

2415008. Bankieitzahl 100 700 00 Postscheckamt Berlin West Konto-Nr. 11 75-101. Ranklastz

15

Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

- a) 80 Gewichtsprozent Wirkstoff
  - 15 Gewichtsprozent Kaolin
    - 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-taurins und des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure
- b) 50 Gewichtsprozent Wirkstoff
  - 40 Gewichtsprozent Tonmineralien
    - 5 Gewichtsprozent Zellpech
  - 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure Alkylphenolpolyglykoläthern
  - c) 20 Gewichtsprozent Wirkstoff
    - 70 Gewichtsprozent Tonmineralien
    - 5 Gewichtsprozent Zellpech
- 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure mit Alkylphenolpolyglykoläthern
- d) 5 Gewichtsprozent Wirkstoff
  - 80 Gewichtsprozent koloidale Kieselsäure
  - 10 Gewichtsprozent Zellpech
  - 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis eines Fettsäurekondensationsproduktes.
- Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich zum Beispiel herstellen, indem man



## a) Verbindungen der allgemeinen Formel

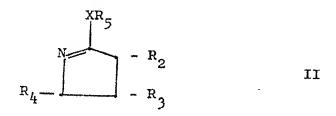
mering Ameriyese sonat

5

10

20

25



zunächst mit Hydrazin und anschließend mit Verbindungen der allgemeinen Formel

15

umsetzt, worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die oben genannte Bedeutung haben, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und R<sub>5</sub> Wasserstoff, einen Methyl- oder Äthylrest darstellen, oder

## b) Verbindungen der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & NH \\
\hline
OR_5 & -R_2 \\
R_4 & -R_3
\end{array}$$
IV

in einem gegenüber Verbindungen der allgemeinen Formel IV inerten Lösungsmittel erhitzt.

30 Die Ausgangsprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als anorganische und organische Säuren zur Bildung der Säure-35 additionssalze sind beispielsweise zu nennen Halogenwasserstoffsäuren wie Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure,

Vorstand Dr. Herbert Asmis Dr. Christian Bruhn, Dr. Heinz Hannse, Horst Kramp, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Witzel Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jurgen Hamann Vorstand Ur Herbert Asmis Dr. Constian brund, Dr. Heinz Hannise, Horst Manup, Dr. Naus Potitie, Dr. Houst Wilder Vorsitzender des Aufsichistats: Hans-Jürgen Hannises. Stz der Geseilschaft Berlin und Bergkamen Handelsregister AG Charlottenburg 93 HRB 283 und AG Kamen HRB 0061 Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 Deutsche Bank Berlin AG, Konto-Nr. 70

ferner Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure; mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, sowie Sulfonsäuren wie zum Beispiel p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Die Säureadditionssalze können nach den üblichen Salzbildungsverfahren, zum Beispiel durch Lösen einer Verbindung der Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel und hinzufügen der Säure erhalten werden.

Zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I erfolgt die Umsetzung der Reaktionspartner gemäß den Verfahrensvarianten a) und b) zwischen 20 und 120°C. Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel 1 bis 72 Stunden. Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen werden die Reaktanden in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt. Geeignete Reaktionsmedien sind gegenüber den Reaktanden inerte Lösungsmittel. Als Lösungsbzw. Suspensionsmittel seien beispielsweise Äther wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan; Alkohole wie Methanol, Äthanol, Propanol und Isobutanol und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Toluol und Xylol genannt.

Die nach den oben genannten Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen können nach üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert und durch Kristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel farb- und geruchlose kristalline Körper dar, die schwer löslich in Wasser und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind, mäßig bis gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform; und Ketonen wie Aceton; Carbonsäureamiden wie Dimethylformamid; Sulfoxiden wie Dimethyl sulfoxid; Carbonsäurenitrilen wie Acetonitril und niederen Alkoholen wie Methanol und Äthanol.

Als Lösungsmittel zur Umkristallisation eignen sich insbesondere Äthanol, Isopropanol, Diisopropyläther, Toluol, Acetonitril und Essigester.

Postanschrift: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 65 03 11, D-1000 Berlin 65 • Fur Besucher Berlin-Wedding, Mullerstraße 170-178 Telegramme: Scheringchemie

Verstand Dr. Herbert Asmis Dr. Christian Brunn, Dr. Heinz Hannse, Horst Kramp, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Witzel - Vorsitzender des Aufsichtsrats: Hans-Jurgen Hilbert Sitz der Geseilschaft Berin und Bergkamen – Handelsregister, AG Charlottenburg 93 HRB 283 und AG Kamen HRB 0061 - Berliner Commerzbank AG, Berlin, Kol 108 10600 Bankteitzahl 100 400 00 – Berliner Handels- und Frankfurter Bank, Berlin, Konto-Nr. 70045224, Bankteitzahl 100 202 00 - Deutsche Bank Berlin AG, Kol 2415/08 Eank eitzahl 100 700 06 - Postscheckamt Berlin West Konto-Nr. 1175-101 Bankteitzahl 100 100 10

· · 5

10

15

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

### BEISPIEL 1

3-Cyclopentyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo  $\sqrt{2}$ ,1-c7  $\sqrt{1}$ ,2,47-triazin-4-on

10

15

5

Zur Lösung von 9,1 g (0,08 Mol) Butyrolactim-äthyläther in 40 ml absolutem Äthanol gibt man 3,8 g (0,08 Mol) 100 %iges Hydrazinhydrat und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur. Danach tropft man 13,6 g Cyclopentylglyoxylsäureäthylester zu (exotherme Reaktion) und erhitzt 30 Stunden unter Rückfluß. Die Reaktionslösung wird eingeengt und der Rückstand mit Petroläther ausgerührt. Die so erhaltenen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet.

20 Ausbeute: 6,2 g = 38 % der Theorie

Fp.: 108-110°C

Analyse: berechnet C 64,35% H 7,37% N 20,48%

gefunden C 64,15% H 7,66% N 20,30%

2)

30

#### BEISPIEL 2

3-tert-Hutyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo  $\sqrt{2}$ ,1-c7  $\sqrt{1}$ ,2, $\sqrt{4}$ -triazin-4-on

5

10

15

1,7 g (8 Mol) 4,4-Dimethyl-2-(1-pyrrolidin-2-ylhydrazono)pentansäure werden 36 Stunden in 50 ml absolutem Äthanol unter Riickfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und der
Riickstand aus Isopropyläther umkristallisiert.

Ausbeute 0,8 g = 52 % der Theorie

Fp.: 130-131°C

Analyse: berechnet C 62,13 % H 7,83 % N 21,76 %

gefunden

C 62,08 % H 7,47 % N 22,12 %

20

'In analoger Weise lassen sich unter Verwendung entsprechender Ausgangsprodukte die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen herstellen.

30

35

BAD ORIGINAL

•	Beispi Nr.	ispiel Name der Verbindungen Physikalisc Konstante					
<b>pa</b>	3	6-Methyl-3-phenyl-4,6,7,8-tetrahydro- pyrrolo[2,1-c][1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 89- 90°C				
5	4	3-Phenyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo- L2,1-c][1,2,4] triazin-4-on	Fp.:163°C				
	5	3-(4-Fluorphenyl)-6-methyl-4,6,7,8- -tetrahydropyrrolo [2,1-c][1,2,4]- triazin-4-on	Fp.:146-149°C				
10							
	6	3-tert-Butyl-6-methyl-4,6,7,8-tetra-hydropyrrolo[2,1-c][1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 80- 83°C				
15							
	7	3-Cyclohexyl-6-methyl-4,6,7,8-tetra-hydropyrrolo[2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 80- 81°C				
-	8	3-Cyclopentyl-6-methyl-4,6,7,8-tetra-hydropyrrolo[2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 88- 89°C				
20	9	3-Cyclohexyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo- [2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.:124-127°C				
	10	3-Methyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo- [2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.:135-138°C				
25	11 .	3-Isopropyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo- [2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 88- 90°C				
	12	3-Isobuty1-6-methy1-4,6,7,8-tetrahydro-pyrrolo[2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5269				
30	13	3-(1-Methylcyclohexyl)-6-methyl- -4,6,7,8-tetrahydropyrrolo[2,1-c]- [1,2,4]triazin-4-on	zähes Öl				

Vorstand Dr Herbert Asmis, Dr Christian Bruhn, Dr Heinz Hannse, Horst Kramp, Dr. Klaus Pohle, Dr. Horst Witzel - Vorsitzender des Aufsichtstats: Hans-Jürgen Hama-Sitz der Gesellschaft Berlin und Bergkamen Handelsregister AG Chartottenburg 93 HRB 283 und AG Kamen HRB 0061 - Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-108700600, Bankleitzahl 100 400 00 - Berliner Handels- und Frankfurter Bank, Berlin, Konto-Nr. 70045224, Bankleitzahl 100 202 00 - Deutsche Bank Berlin AG, Konto-2415008, Bankleitzahl 100 700 00 - Postscheckamt Berlin West Konto-Nr. 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiter der erfindungsgemäßen Verbindungen, die in Form der oben angegebenen Zubereitungen erfolgte.

5

## BEISPIEL 14

Im Gewächshaus wurden die in der Tabelle aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Aufwandmenge von 3 kg
Wirkstoff/ha auf Sinapis und Chrysanthemum als Testpflanzen im Nachauflaufverfahren gespritzt. 3 Wochen nach der
Behandlung wurde das Behandlungsergebnis bonitiert, wobei

0 = keine Wirkung und 4 = Vernichtung der Pflanzen
bedeutet.

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, wurde in der Regel eine Vernichtung der Testpflanzen erreicht.

20

25

30

-16-

35

BAD ORIGINAL

	/
	•

	Erfindungsgenäße Verbindungen		auflauf Chrysanthemum
5	6-Methyl-3-phenyl-4,6,7,8-tetrahydro-pyrrolo[2,1-c][1,2,4] triazin-4-on	<u>1</u>	$t_{\mathbf{t}}$
,	3-Phenyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo- L2,1-c.][1,2,4] triazin-4-on	' 1 <sub>k</sub>	4
10	3-(4-Fluorphenyl)-6-methyl-4,6,7,8- -tetrahydropyrrolo [2,1-c][1,2,4]- triazin-4-on	$l_{ extbf{1}}$	4
	3-tert-Butyl-4,6,7,8-tetrahydro- pyrrolo[2,1-c][1,2,4] triazin-4-on	$l_{rac{1}{2}}$	4
	3-tert-Butyl-6-methyl-4,6,7,8-tetra-hydropyrrolo[2,1-c][1,2,4] triazin-4-6	l <sub>t</sub>	4
15	3-Cyclopentyl-4,6,7,8-tetrahydro- pyrrolo[2,1 -c][1,2,4]triazin-4-on	$l_{\mathtt{t}}$	4
	3-Cyclohexyl-6-methyl-4,6,7,8-tetra-hydropyrrolo[2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	4 n	4
0.0	3-Cyclopentyl-6-methyl-4,6,7,8-tetra-hydropyrrolo[2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	14 n	4 .
20 .	3-Cyclohexyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrole(2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	0- 4	4
٠.	3-Methyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo- [2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	4	4
2)	3-Isopropyl-4,6,7,8-tetrahydropyrrolo [2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	- 4	4
	3-Isobutyl-6-methyl-4,6,7,8-tetrahydr pyrrolo[2,1-c][1,2,4]triazin-4-on	o- 4	4
30	3-(1-Methylcyclohexyl)-6-methyl- -4,6,7,8-tetrahydropyrrolo[2,1-c]- [1,2,4]triazin-4-on	· 4	4

### BEISPIEL 15

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Iflanzen nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwendmenge von 0,4 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem Zweck als wäßrige Lösung bzw. Suspension mit 500 Liter Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Auch hier zeigt 3 wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe Selektivität bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigt diese Selektivität nicht.

15

10

20	Erfindungsgemäße Verbindungen	Erdnuß	Soja	Sonnenblume	Kartoffel	Mais	Weizen	Reis	Stellaria	Abutilon	Chrysanthemum	Fagopyrum	Sesbania	Datura	Centaurea
20	3-( $\frac{1}{4}$ -Fluorphenyl)-6-methyl-4,6,7,8-tetra-hydropyrrolo $\frac{1}{2}$ ,1-c/- $\frac{1}{4}$ ,2,47 triazīn-4-on	10	10	10	10	10	10	10	0	O	0	0	0	0	0
30	3-Cyclohexyl-6-methyl -4,6,7,8-tetrahydro- pyrrolo /2,1-c7 /1,2,4 -triazin-4-on	7	10		10	10	10	10	0	0	0	0	0		0
	3-(1-Methylcyclohexyl) 6-methyl- $\frac{1}{4}$ ,6,7,8-tetra hydropyrrolo $\frac{7}{2}$ ,1- $\frac{7}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{4}{4}$ triazin- $\frac{4}{2}$ -on		10	10	10	10	10	10	0	0	0	О	0	0	0
35	Vergleichsmittel (gemä	ß DE	-PS	2	138	03:	1)								
	3-Athyl-4-methyl-6- phenyl-1,2,4-triazin- 5-on	10	5	2	10	5	6	8	0	0	0	0	0	0	0